Serpentin, Meerschaum und Gymnit

(sechste Mitteilung über die Darstellung der Kieselsäuren)

von

Dorothea Fogy.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Aus den drei oben genannten Mineralen wurde nach dem Verfahren, welches Herr Hofrat G. Tschermak in seiner Abhandlung[1] über die Darstellung der Kieselsäuren der Silikate angegeben hatte, die entsprechende Säure gewonnen und ihre Zusammensetzung angegeben.

Die drei Minerale gehören ein und derselben Gruppe, nämlich der Serpentingruppe an und es war daher zu vermuten, daß zwischen ihnen ein Zusammenhang besteht, welcher auch in den entsprechenden Säuren zum Ausdrucke kommt.

I. Serpentin.

Die Kieselsäure, von welcher sich der Serpentin ableitet, wurde schon von Tschermak und von Frau S. Hillebrand bestimmt.[2]

Für die Kenntnis der Bildung des Serpentins aus Olivin schien es aber nicht unwichtig, auch eine hiehergehörige Pseudomorphose zu untersuchen und das Resultat mit dem vorigen zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke diente eine Probe des bekannten Vorkommens von Snarum in Norwegen, das die vollkommen deutliche, ja meßbare Form des Olivins erkennen läßt und häufig glatte Flächen zeigt.

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie, LIII, 3.

[2] Diese Sitzungsberichte, Bd. CXV, Abt. I, p. 697 (1906). Vierte Mitteilung über die Darstellung der Kieselsäuren, von Silvia Hillebrand.

Die Pseudomorphose besteht aus gelbem, dichtem Serpentin mit mattmuscheligem Bruche, welche von vereinzelten Adern von Chrysotil durchzogen wird.

Im Dünnschliff zeigt sich, daß die Zahl der größeren und kleineren Chrysotiladern viel beträchtlicher ist. Die einzelnen Fasern lassen parallel zu ihrer Richtung γ, senkrecht dazu α erkennen; die Auslöschungsrichtung schließt mit der Richtung der Faserung einen Winkel ein. Diese Adern werden an den Rändern von einer ebenfalls faserigen Substanz begleitet, welche die entgegengesetzte Orientierung des Chrysotils zeigt und höhere Lichtbrechung als jener und als der dichte Serpentin besitzt. Zwischen den genannten Adern breitet sich dichter Serpentin aus, der stellenweise sehr feinfaserig zusammengesetzt erscheint, sehr schwache Doppelbrechung und positiven Charakter erkennen läßt; genauere Bestimmungen waren jedoch nicht ausführbar.

Die Dichte, bei 18° C. bestimmt, war 2·194.

Der Serpentin zeigte für bei 100° getrocknetes Material folgende Zusammensetzung:

		Berechnet
Siliciumdioxyd	41·59%	43·4%
Magnesiumoxyd	42·32	43·5
Eisenoxyd	2·43	
Wasser	13·55	12·9
	99·89%	

Die empirische Formel entspricht dem Verhältnis

$$Si_2O_9Mg_3H_4,$$

die berechnete Zusammensetzung weicht besonders im Kieselsäuregehalt etwas von den gefundenen Prozenten ab. Das Eisen ist, nach der Farbe zu urteilen, größtenteils als Fe_2O_3 enthalten.

Die Zersetzung in verdünnter Salzsäure ging nur langsam vor sich, sie dauerte fast einen Monat. Unter dem Mikroskop konnte man an den isotropen, durchsichtigen Splitterchen der Säure deutlich die Form des Mineralpulvers erkennen. Die einzelnen Teilchen klebten aneinander, was der Säure die

eigentümliche Beschaffenheit verlieh, welche Frau S. Hillebrand in ihrer Abhandlung[1] über die Serpentinsäure als teigig bezeichnet.

Die geglühte Säure hinterließ nach dem Abrauchen mit Flußsäure einen Rückstand von 2 bis 3 *mg*, welcher jedesmal als Eisenoxyd bestimmt werden konnte. Die Färbung, welche die trockene Säure nach Behandlung mit Methylenblau zeigte, war heller als jene, welche der Metakieselsäure zukommt.

Der zersetzte Serpentin wurde gewaschen und die in verdünnter Salzsäure sich lösende Kieselsäure mit 4% bestimmt.

Die gereinigte chlorfreie Säure wurde nun in eine Glasschale gebracht und bei gleichbleibender Temperatur in einem kühlen Raume dem Eintrocknen überlassen. Das mechanisch beigemengte Wasser verdunstete und bei täglich zweimaligem Wägen in Intervallen von $14^1/_4$ und $9^3/_4$ Stunden wurden folgende Werte in Milligramm erhalten:

2571·4		1854·7		1398·2		1236·9		1181·6		1165·1
	716·7		456·5		161·3		55·3		16·5	

Die in der zweiten Zeile angegebenen Zahlen sind die Differenzen der einzelnen Wägungen.

Von der Differenz 161·3 an wird der Verlust an Wasser im Verhältnis zu dem früher abgegebenen Wasser bedeutend geringer. Es liegt daher zwischen den Zahlen 1398·2 und 1236·9 der Knickpunkt der Kurve, und zwar fällt er in ein Wägungsintervall von $14^1/_4$ Stunden.

Für solche Wägungen in ungleichen Zeiträumen gibt Hofrat Tschermak zur Berechnung des Gewichtes der Säure am Knickpunkte folgende Formel:

$$G = g_2 - a\frac{b - \gamma c}{a - c}.$$

Der Faktor γ ist

$$\gamma = \frac{\delta}{24 - \delta},$$

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. CXV. Vierte Mitteilung über die Darstellung der Kieselsäuren.

wobei δ die Zahl der Stunden des Zeitraumes bedeutet, in welchen der Knickpunkt fällt, hier $14^1/_4$ Stunden.

$$\gamma = \frac{14^1/_4}{9^3/_4} = \frac{19}{13}$$

$g_1 = 1854\cdot7\,mg$, $g_2 = 1398\cdot2$, $g_3 = 1236\cdot9$, $g_4 = 1181\cdot6$,
$a = 456\cdot5$, $b = 161\cdot3$, $c = 55\cdot3$, $\gamma c = 80\cdot8$

Das Gewicht G am Knickpunkte, in Milligramm ausgedrückt, ist:

$$G = 1398\cdot2 - 91\cdot59 = 1306\cdot61\,mg.$$

In Abzug zu bringen ist ein Rückstand von 2 *mg* Eisenoxyd: $G = 1304\cdot6\,mg$.

Nach der letzten Wägung wurde die Säure geglüht und bei 1161 *mg* ein Glühverlust von 173·8 *mg* festgestellt.

Daraus berechnet sich der Wassergehalt der Säure am Knickpunkte nach folgender Formel:

$$W = \frac{(173\cdot8 + 1304\cdot6 - 1161)100}{1304\cdot6} = 24\cdot32\,\%.$$

Eine zweite Kurve ergab 24·93% Wasser für die Säure am Knickpunkte.

Nach den vorher von Hofrat Tschermak und Frau S. Hillebrand ausgeführten Beobachtungen kommt der Säure ein Wassergehalt von 22·70% und 23·02% zu. Die bei meinen Versuchen gefundenen Zahlen sind um mehr als 1% höher. Dies erklärt sich daraus, daß die untersuchte Pseudomorphose außer dichtem Serpentin auch, wie schon eingangs erwähnt, feine Adern von Chrysotil enthält, welcher eine Säure von 27·16% Wassergehalt liefert. Für den dichten Serpentin kann daher auch hier das Verhältnis SiH_2 angenommen werden. Das Verhalten der Säure, welche keine Gelatine bildet, ihre Färbung mit Methylenblau und die Zusammensetzung des Minerals verweisen auf eine höher zusammengesetzte Säure, für welche nach dem Vorschlage von Frau S. Hillebrand die Formel $Si_4O_{12}H_8$ anzunehmen wäre.

Der Serpentin erscheint demnach als ein saures Salz und seine Formel läßt sich schreiben $Si_4O_{12}(MgOH)_6H_2$. Unter den

möglichen Konstitutionsformeln soll aus später erkennbaren Gründen eine unsymmetrische gewählt werden, nämlich folgende:[1]

```
                H
                |
        H—Mg—Si—Mg—H
                |
        H—Mg—Si—Mg—H
                |
                Si—Mg—H
                ||
             H—Si—Mg—H
```

Die erhaltene trockene Säure ist luftbeständig, denn es zeigte sich nach mehrmonatlichem Stehen nur eine Gewichtszunahme von 2·4 *mg*, welche wohl auf hygroskopische Wasseraufnahme zurückzuführen ist.

II. Meerschaum.

Das zur Untersuchung dienende Material war dem aus Kleinasien stammenden Handelsprodukt feinster Qualität entnommen. Es erschien rein weiß, Anreicherungen von Kieselsäure waren nur in geringer Menge als kleine harte Körnchen zu bemerken; sie wurden nach Möglichkeit aus dem Mineralpulver entfernt. Das lufttrockene Mineral zeigte deutlich alkalische Reaktion. Die Dichte wurde an lufttrockenem Material bei einer Temperatur von 22·5° C. mit 1·925 bestimmt. Dem bei 100° C. getrockneten Material kommt eine berechnete Dichte von 2·197 zu.

Um die im Meerschaum enthaltene Wassermenge zu bestimmen, wurde lufttrocken gewogenes Mineralpulver einen Tag über Chlorcalcium, dann zwei Tage über Schwefelsäure im Exsikkator belassen, hierauf bei 100° C. und dann bei 200° C. getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr zu beobachten war. Das getrocknete Material wurde geglüht; die Gewichtsverluste in Prozenten waren:

---

[1] Der Übersichtlichkeit wegen wird statt —O— ein Strich — gesetzt.

Beim Trocknen über Chlorcalcium	5·14%
beim Trocknen über Schwefelsäure	6·53
beim Trocknen bei 100° C.	0·19
beim Trocknen bei 200° C.	0·52
nach dem Glühen	9·30
nach dem Glühen vor dem Gebläse	0·16
Der gesamte Wasserverlust betrug	21·84

Die Analyse, gerechnet für Meerschaum, der bei 100° getrocknet wurde, ergab folgende Zusammensetzung:

		Berechnet
Siliciumdioxyd	59·46%	60·82%
Magnesiumoxyd	27·49	27·09
Wasser	11·33	12·09
Kohlensäure	1·72	—
	100·00%	100·00%

Bei der Behandlung mit Salzsäure wurde eine geringe Entwicklung von Kohlensäure beobachtet; die Menge wurde aus dem Verluste der Analyse berechnet.

Dieser entspricht ein Verhältnis von $Si_3O_{10}Mg_2H_4$ oder $3SiO_2\,2MgO\,2H_2O$. Die theoretische Zusammensetzung stimmt annähernd mit den gefundenen Prozenten überein.

Zur Darstellung der Säure wurden beiläufig 2 *g* des lufttrockenen Pulvers in verdünnte Salzsäure eingetragen. Der Meerschaum zersetzte sich rasch, gab aber keine Gelatine, sondern eine sehr feinflockige Säure. Unter dem Mikroskop zeigten die Flocken noch die Form der ursprünglichen Mineralteilchen, sie waren isotrop, durchscheinend und zeigten die Farben trüber Medien.

Nach längerem Auswaschen, beiläufig nach drei Wochen, zeigte das Wasser keine Chlorreaktion mehr. Die gereinigte chlorfreie Säure wurde dem Eintrocknen überlassen und täglich zweimal in Intervallen von $14^1/_4$ und $9^3/_4$ Stunden gewogen. Für die Wasserverluste erhielt man folgende Zahlen:

2905·4 2263·8 1871·3 1418·5 1257·8 1214·5

641·6 392·5 452·8 160·7 43·7

Die Zahlen der zweiten Zeile sind die Differenzen, ausgedrückt in Milligramm.

Zwischen den Zahlen 1418·5 und 1257·8 liegt der Knickpunkt der Kurve und er fällt in ein Intervall von $9^3/_4$ Stunden.

$$g_1 = 1871 \cdot 3, \quad g_2 = 1418 \cdot 5, \quad g_3 = 1257 \cdot 8, \quad g_4 \doteq 1214 \cdot 5,$$
$$a = 452 \cdot 8, \quad b = 160 \cdot 7, \quad c = 43 \cdot 7, \quad \gamma = \frac{13}{19},$$
$$\gamma c = 29 \cdot 62.$$

Nach der früher angeführten Formel beträgt das Gewicht der Säure am Knickpunkte, in Milligramm ausgedrückt:

$$G = 1418 \cdot 5 - 144 \cdot 9 = 1273 \cdot 5 \, mg.$$

Die Säure spaltete nach dem Knickpunkte nur mehr wenig Wasser ab und als nach zwei Wägungen das Gewicht konstant blieb, wurde sie geglüht. Für 1210·4 *mg* der Säure betrug der Glühverlust 206·5 *mg*.

Daraus berechnet sich der Wassergehalt am Knickpunkte

$$W = \frac{(206 \cdot 5 + 1273 \cdot 5 - 1210 \cdot 4)100}{1273 \cdot 5} = 21 \cdot 17\%.$$

An der Trocknungskurve ist der Knickpunkt deutlich erkennbar; der zweite Teil derselben, die Umwandlungskurve, welche den Verlust des Konstitutionswassers angibt, nähert sich in ihrem Verlaufe rasch einer Geraden.

Ein zweiter Versuch lieferte eine Säure, die bei täglich einmaligem Wägen einen Wassergehalt am Knickpunkte von 20·23% ergab; derselbe weicht von jenem der ersten Kurve um 0·94% ab.

Der Wassergehalt, welcher der Säure des Meerschaums zukommt, ist etwas geringer als jener der Metakieselsäure, der sich zu 22·98% berechnet.

Immerhin dürfte hier das Verhältnis der Metakieselsäure SiH_2 anzunehmen sein.

Mit Methylenblau gefärbt, wurde die trockene Säure berlinerblau.

Nach der Beschaffenheit der Säure, welche, wie schon erwähnt, flockig war und keine Gelatine zeigte, nach der empirischen Formel des Minerals $Si_3O_{10}Mg_2H_6$ sowie nach der berlinerblauen Färbung ist jedoch auf eine höhere Zusammensetzung zu schließen. Es ist zunächstliegend, für die Säure die Formel $Si_3O_9H_6$ anzunehmen. Zur genaueren Charakterisierung wurde die Dichte der Säure bestimmt; sie ergab bei einer Temperatur von 18° C. einen Wert von 1·703.

Zur Herstellung eines sauren Salzes wurde eine bestimmte Menge der Säure mit einer entsprechenden Menge Natriumhydroxyd zusammengebracht. Nach drei Tagen wurde die klare Flüssigkeit über der ungelösten Kieselsäure abgegossen und daraus das Silicium und das Natrium bestimmt, und zwar $SiO_2 = 181$ und $NaCl = 157$, was einem Verhältnis $Si_{1 \cdot 1}Na_1$ entspricht.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Säure $Si_3O_9H_6$ mit jener des Meerschaums, so ergibt sich für diesen die Gliederung $Si_3O_9Mg(MgOH)H_3$. Daraus ist zu schließen, daß in der Säure die Wasserstoffatome nach dem Schema $Si_3O_9H_2HH_3$ gruppiert seien, und es zeigt sich eine große Ähnlichkeit mit der von Tschermak dargestellten Pektolithsäure,[1] die gleichfalls die Zusammensetzung $Si_3O_9H_6$ und eine Gliederung nach dem Schema $Si_3O_9HH_2H_3$ aufweist.

Demnach können diese auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Säuren identisch sein. Da jedoch bei der Zersetzung des Pektoliths und Wollastonits zum Teile Gallerte gebildet wird, was bei der Zersetzung des Meerschaums nicht eintritt, so scheinen die beiden Säuren nicht gleich, sondern isomer zu sein. Daher mag die am Meerschaum (Sepiolith) erhaltene Säure als Sepiolithsäure bezeichnet werden.

Da es wahrscheinlich ist, daß der Meerschaum aus dem Serpentin hervorgeht, so hat der Vergleich beider einiges Interesse.

Wenn man, wie schon beim Serpentin angegeben, eine für $Si_4O_{12}(MgOH)_6H_2$ mögliche unsymmetrische Konstitutionsformel wählt, so läßt sich folgende Übersicht geben:

---

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. 115, Abt. I, p. 230 (1906).

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & H & & \\
 & & | & & \\
H-Mg & - & Si & - & Mg-H \\
 & & | & & \\
H-Mg & - & Si & - & Mg-H \\
 & & | & & \\
 & & Si & - & Mg-H \\
 & & \| & & \\
 & H- & Si & - & Mg-H
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{ccc}
Si & \equiv & H_3 \\
| & & \\
Si & - & Mg-H \\
\| & & \\
Si & = & Mg
\end{array}
$$

Serpentin — Meerschaum

Die Umwandlung des Serpentins im Meerschaum würde sonach durch Austritt von $SiO_4(MgOH)_4$ und Umlagerung der Hydroxyle erfolgen.

Für das Gefüge der Sepiolithsäure wurde hier die Form

$$
\begin{array}{c}
H_3\equiv Si - \underset{\displaystyle\overset{|}{H}}{Si} = Si = H_2
\end{array}
$$

angenommen.

III. Gymnit.

Das Material, welches zur Untersuchung vorlag, stammte aus Predazzo in Südtirol. Nach den Angaben von Richthofen[1] kommt der Gymnit am Kontakt des Kalkes mit Syenit, nach Doelter jetzt Monzonit genannt, vor, und zwar im Verein mit Serpentin.

Der Gymnit war hellgelb, durchscheinend und bestand aus größeren und kleineren Körnern, welche in ein weißes Mineral, das beim Übergießen mit Salzsäure Kohlensäureentwicklung zeigte, eingelagert waren. Das Innere der Körner zeigte auch häufig eine milchige Trübung, welche von demselben weißen Mineral herrührte. Zur Untersuchung gelangten nur reine gelbe Partien.

Da der Gymnit amorph ist, war zu erwarten, daß er sich zwischen gekreuzten Nicols wie ein isotropes Mineral verhalten würde. Es fanden sich aber zahlreiche Partien, welche zwischen gekreuzten Nicols Aufhellung zeigten. Diese Struktur, welche dem Gymnit eigen ist, wurde als chalcedonartige Struktur

[1] Jahrbuch der geol. Reichsanst., 1857, Richthofen.

bezeichnet und ist wahrscheinlich auf Spannungserscheinungen oder Beimischung eines anisotropen Minerals zurückzuführen.

Beim Glühen wurde das Mineral undurchsichtig und schwarz, an den Kanten schmolz es zu einem blauschwarzen Glase. Das Pulver zeigte alkalische Reaktion. Eine Dichtebestimmung bei 20° C. ergab 2·747.

Die Wasserbestimmung wurde auf dieselbe Art wie beim Meerschaum gemacht.

Die beim Trocknen für die Wasserverluste erhaltenen Werte sind folgende:

Über Chlorcalcium	1·03%
über Schwefelsäure	1·75
bei 100°	0·39
bei 200°	0·92
beim Glühen	14·25
beim Glühen vor dem Gebläse	0·62
	18·96%

Der gesamte Wasserverlust betrug 18·96%.

Die Analyse bezieht sich auf Material, welches bei 100° C. getrocknet wurde:

		Berechnet
Siliciumdioxyd	41·57%	42·11%
Magnesiumoxyd	41·25	42·20
Eisenoxyd	0·79	
Wasser	16·36	15·69
	99·97%	100·00%

Nimmt man für diese Zusammensetzung das Verhältnis $Si_4O_{19}Mg_6H_{10}$, so zeigt sich im Vergleiche zu früheren Analysen ein Unterschied. Oellacher gibt für seine Analyse folgende Formel: $Si_2O_{13}Mg_4H_{10}$; nach andern Angaben käme dem Gymnit die Formel $Si_3O_{16}Mg_4H_{12}$ zu. Die merkliche Verschiedenheit der Resultate läßt schließen, daß dem Mineral keine bestimmte Zusammensetzung zukommt und daß es, wie ähnliche amorphe Minerale, ein Gemenge mehrerer Verbindungen ist.

Um die Säure zu erhalten, wurden etwas über 2 *g* lufttrockenen Mineralpulvers in verdünnter Salzsäure zersetzt.

Der Gymnit brauchte zu seiner vollständigen Zersetzung über einen Monat.

Die Säure war feinpulverig und zeigte unter dem Mikroskop deutlich die Form der ursprünglichen Mineralsplitter; die einzelnen Teilchen erwiesen sich als isotrop und durchsichtig.

Die Säure ist sehr schwer auszuwaschen, was sich wohl dadurch erklären läßt, daß bei der splitterigen Beschaffenheit derselben das Wasser schwerer diffundieren kann.

Die trocknende Säure wurde täglich zweimal in Intervallen von $9^3/_4$ und $14^1/_4$ Stunden gewogen. Die erhaltenen Gewichte in Milligramm sind:

2388·1		1948·2		1640·4		1309·4	|	1201·0		1109·0
	439·9		307·8		331·4		108		92	

Zwischen den Gewichten 1309·4 und 1201 liegt der Knickpunkt der Kurve in einem Intervall von $9^3/_4$ Stunden. Der Faktor γ ist $\frac{13}{19}\cdot$

$$g_1 = 1640{\cdot}4,\quad g_2 = 1309{\cdot}4,\quad g_3 = 1201,\quad g_4 = 1109$$
$$a = 331{\cdot}4,\quad b = 108,\quad c = 92,\quad \gamma c = 62{\cdot}94.$$

Das Gewicht der Säure am Knickpunkt ist demnach

$$G = 1309 - 62{\cdot}37 = 1246{\cdot}6\,mg.$$

Nach eingetretener Gewichtskonstanz wurde die Säure geglüht und für 1053·2 *mg* derselben ein Glühverlust von 187·7 *mg* festgestellt. Daraus berechnet sich der Wassergehalt am Knickpunkte

$$W = \frac{100\,(187{\cdot}7 + 1246{\cdot}6 - 1053{\cdot}2)}{1246{\cdot}6} = 30{\cdot}54\,\%.$$

Bei einem zweiten Versuche wurde ein Wassergehalt am Knickpunkte von 31·93% erhalten. Mit Methylenblau gefärbt, nahm die Säure eine berlinerblaue Farbe an.

Der oben angegebene Wassergehalt entspricht einer Kieselsäure von der Zusammensetzung $Si_2O_7H_6$, welche 30·91% fordert. Diese würde sich von zwei Molekülen der Orthokieselsäure SiO_4H_4 durch Austritt von H_2O ableiten:

$$2\,SiO_4H_4 - H_2O = Si_2O_7H_6.$$

Davon ausgehend, könnte man den Gymnit von zwei Molekülen dieser Säure ableiten, wobei vorausgesetzt wird, daß hier wie im Olivin nach Tschermak und im Chrysotil nach S. Hillebrand eine Bindung durch die zweiwertige Gruppe MgOMg eintritt:

$$Si_4O_{19}Mg_6H_{10} = H_3(MgOH)_2O_7Si_2MgOMgSi_2O_7(MgOH)_2H_3.$$

Dieser Auffassung widersprechen jedoch zweierlei Tatsachen. Der Gymnit wird hier als eine einheitliche Verbindung hingestellt, während die Analysen eine Variabilität der Zusammensetzung angeben. Derselbe wird ferner von einer Kieselsäure $Si_2O_7H_6$ abgeleitet, welche vermöge ihres großen Wasserstoffgehaltes der Orthokieselsäure ähnlich sein und sich auch von der Metakieselsäure nicht stark unterscheiden müßte, welche sich gelatinös oder flockig abscheidet. Die hier erhaltene Säure ist aber pulverig und ihre Färbung durch Methylenblau nähert sich jener, welche die Metakieselsäure erfährt. Somit muß eine höher zusammengesetzte Kieselsäure vorhanden sein, die mit einer niedrig zusammengesetzten gemischt sein kann. So z. B. würde die Säure $Si_3O_{10}H_8$, gemischt mit Orthokieselsäure, das gefundene Verhältnis ergeben:

$$Si_3O_{10}H_8 + SiO_4H_4 = 2Si_2O_7H_6.$$

Von einer solchen Annahme ausgehend, würde man den Gymnit $Si_4O_{19}Mg_6H_{10}$ als ein Gemenge von zwei Silikaten betrachten, die diesem Schema entsprechen:

$$Si_3O_{10}(MgOH)_5H_3 + SiO_4MgH_2 = Si_4O_{19}Mg_6H_{10}.$$

Wenn ein Schwanken der Verhältnisse der beiden Komponenten zugegeben wird, so ist damit die Ungleichheit des analytischen Ergebnisses beim Gymnit erklärt. Man könnte auch von einer schon bekannten Kieselsäure ausgehen und eine Mengung von Chrysotilsäure $Si_4O_{13}H_{10}$ mit Orthokieselsäure annehmen, wodurch das Verhältnis ein von dem vorigen verschiedenes würde, doch genügt die obige Andeutung, aus welcher hervorgeht, daß der Gymnit als ein Gemenge betrachtet werden kann, was bei amorphen Mineralen in vielen Fällen zutrifft.

Die aus dem Gymnit erhaltene Säure läßt beim Eintrocknen über den vorher angegebenen Knickpunkt hinaus noch einen zweiten Knickpunkt erkennen.

Es sind die Gewichte der früher angegebenen Kurve folgendermaßen zu ergänzen:

2388·1	1948·2	1640·4	1309 |	1201	1109	1078 |	1056·7	1051·3
439·9	307·8	331·4	108	92	31	21·3	5·4	

Wie die Differenzen zeigen, fällt zwischen 1078 und 1056·7 der zweite Knickpunkt, und zwar in ein Wägungsintervall von $14^1/_4$ Stunden.

$$g_1 = 1109,\quad g_2 = 1078,\quad g_3 = 1056,\quad g_4 = 1051{\cdot}3,$$
$$a = 31,\quad b = 21{\cdot}3,\quad c = 5{\cdot}4,\quad \gamma = \frac{19}{13},$$
$$\gamma c = 7{\cdot}89.$$

Nach der früher angegebenen Formel berechnet sich das Gewicht am Knickpunkte:

$$G_2 = 1078 - 16{\cdot}23 = 1061{\cdot}77\, mg.$$

Der entsprechende Wassergehalt beträgt:

$$W = \frac{(187{\cdot}7 + 1061{\cdot}77 - 1053{\cdot}2)100}{1061{\cdot}77} = 18{\cdot}48\,^0/_0.$$

Für die zuletzt erhaltene Säure, deren Wassergehalt am ersten Knickpunkte mit $31{\cdot}93\,^0/_0$ angegeben wurde, berechnet sich für den zweiten Knickpunkt ein solcher mit $20{\cdot}38\,^0/_0$.

Diese letzteren Zahlen entsprechen ungefähr einem Verhältnis $Si_4O_{11}H_6$, welches $18{\cdot}28\,^0/_0$ Wasser fordert, während der erste Knickpunkt $Si_2O_7H_6$ ergab. Beim Eintrocknen über den ersten Knickpunkt hinaus findet also eine Umwandlung statt, indem Wasser abgespalten wird und Säuren entstehen, die schon ziemlich luftbeständig sind. Wird obiges Schema angenommen, so würde sich ergeben, daß aus $Si_3O_{10}H_8$ eine Säure von der Zusammensetzung $Si_3O_8H_4$ und aus der Orthokieselsäure die Metakieselsäure entstanden ist:

$$Si_3O_{10}H_8 + SiO_4H_4 - 3H_2O = Si_3O_8H_4 + SiO_3H_2.$$

Die Säure $Si_3O_8H_4$ hat Tschermak schon beim Trocknen der Pektolithsäure als ziemlich luftbeständige Verbindung erhalten.

Vergleicht man die hier gefundene Zusammensetzung des Gymnits $Si_4O_{19}Mg_6H_{10}$ mit der des Serpentins $Si_4O_{18}Mg_6H_8$, so erscheint jener als ein gewässerter Serpentin, jedoch ist der wirkliche Zusammenhang beider nicht so einfach, weil der Gymnit nicht von der Serpentinsäure abzuleiten und weil er als Gemenge anzusehen ist.

Die drei Minerale, deren Säuren untersucht wurden, sind ihrer Entstehung nach Zersetzungsprodukte. Der Serpentin entsteht, wie bekannt, aus Olivin, was sich am Serpentin meistens mikroskopisch, manchmal, wie bei dem hier verwendeten Material, auch makroskopisch nachweisen läßt; mikroskopisch, indem man im Dünnschliff oft noch deutlich die Umrisse der Olivinkristalle erkennen kann. Von den beiden andern Mineralen, Meerschaum und Gymnit, wurde eine Entstehung aus Serpentin angenommen, weil beide fast immer mit Serpentin verbunden auf den Lagerstätten zu finden sind. Für Meerschaum ist auf Grund der vorliegenden Untersuchungen die Entstehung aus Serpentin leicht erkenntlich. Die Säuren, welche den beiden Mineralen zu Grunde liegen, lassen sich von der Metakieselsäure ableiten. Beim Gymnit dagegen, welcher auch immer mit Serpentin zusammen vorkommt und wohl nie als Kontaktmineral anzusehen ist, läßt sich die Bildung aus Serpentin noch nicht mit Sicherheit angeben. Es muß daher weiteren Beobachtungen überlassen werden, Aufklärung zu bringen.

Herr Hofrat G. Tschermak hatte mir die vorliegende Arbeit zugewiesen; ich bin ihm für die Ratschläge, welche er mir bei der Ausführung derselben erteilte, zu sehr großem Danke verpflichtet. Durch die Freundlichkeit des Assistenten Herrn J. Bruckmoser war es möglich, die Wägungen zweimal täglich auszuführen, wofür ich ihm hier danke.
